

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

Bureau voor de Industriële Eigendom



REC'D 18 FEB 2004

WIPO PCT

Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 24 februari 2003 onder nummer 1022764,

ten name van:

**DSM N.V.**

te Heerlen

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Natte quench",

en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

Rijswijk, 10 februari 2004

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,  
voor deze,

Mw. M.M. Enhus

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

## UITTREKSEL

- Werkwijze voor het kristalliseren van een melaminesmelt tot
- 5 melaminedeeltjes met een  $D_{90}$  van ten hoogste 2 mm door het koelen van een melaminesmelt tot beneden de kristallisatietemperatuur van de melamine, omvattende het vormen van een suspensie van melaminedeeltjes in het koelmedium door het versproeien van de melaminesmelt met ten hoogste 10 gew%  $\text{CO}_2$  ten opzichte van de versproeide hoeveelheid melaminesmelt in een ruimte waarin een laag van een
- 10 vloeibaar koelmedium aanwezig is dat een temperatuur heeft die is gelegen beneden de kristallisatietemperatuur van de melamine en onder koelcondities waarbij ten minste 50 gew.% van de versproeide melaminesmelt direct overgaat in gesuspendeerde melaminedeeltjes
- 15 melaminedeeltjes werkwijze voor het vervaardigen van melamine uit ureum in een, bij voorkeur continu, hoge-drukproces, waarin deze werkwijze voor het kristalliseren wordt toegepast.

NATTE QUENCH

5

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het kristalliseren van een melaminesmelt tot melaminedeeltjes met een  $D_{90}$  van ten hoogste 2 mm door het koelen van een melaminesmelt tot beneden de kristallisatietemperatuur van de melamine.

10

Melamine wordt in het algemeen vervaardigd uit ureum in een aantal verschillende hiervoor bekende processen. Er zijn processen bekend welke bij hoge druk werken en processen die bij lagere drukken worden bedreven. Bij de hogedrukprocessen wordt in eerste instantie vloeibare melamine gevormd, in andere processen komt de melamine in gasvormige toestand beschikbaar. De uitvinding vindt

15 In het bijzonder toepassing op de vloeibare melaminesmelt afkomstig uit als regel bij hoge druk bedreven processen.

20

De aldus verkregen melaminesmelt wordt daarna als regel opgewerkt tot melaminepoeder als meest gangbare vorm waarin melamine verder wordt verwerkt. Een wezenlijke processtap hierbij is steeds het kristalliseren van de melaminesmelt door afkoelen tot onder de kristallisatietemperatuur van de melamine ter verkrijging van vast melamine in deeltjesvorm. Dit afkoelen gebeurt in bekende processen door bijvoorbeeld de verkregen melamine, die uit de reactor als regel beschikbaar komt in de vorm van een mengsel van vloeibare melamine met gasvormige componenten als  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  en gasvormig melamine, in contact te brengen met een waterige vloeistof,

25 waarbij een slurry of oplossing verkregen wordt. Uit deze slurry wordt dan melamine afgescheiden die in verdere processtappen wordt gezuiverd en omgekristalliseerd tot het melamine-eindproduct. Een verdere omkristallisatiestap is nodig, omdat het in slurryvorm verkregen product niet voldoet aan de gewenste specificaties met betrekking tot fysische en/of chemische eigenschappen van het eindproduct.

30

Onder de  $D_{90}$  van een deeltjesvormig product wordt die waarde van de deeltjesgrootte verstaan waarbij 90 gew% van het product een deeltjesgrootte heeft kleiner dan deze waarde.

35

Uit US 5,514,796 is bekend om een melaminesmelt na afscheiding van de genoemde gasvormige bestanddelen te koelen met vloeibare ammoniak, waarbij de ammoniak verdampt. Een nadeel van deze werkwijze is, dat de fysische eigenschappen zoals deeltjesporositeit, deeltjesgrootteverdeling en oplosbaarheid moeilijk te regelen zijn met behoud van de gewenste chemische zuiverheid. Een ander

nadeel is de vorming van melaminestof die van de gassen afgescheiden moet worden.

Uit WO 01/72722 A1 is bekend om aan een kristallisatiesectie, die vloeibare ammoniak bevat, een melaminesmelt toe te voeren, waarbij deze afkoelt tot onder het kristallisatiepunt van de melamine zodat een suspensie van  
5 melaminekristallen in vloeibare ammoniak ontstaat. De melamine valt onder invloed van de zwaartekracht door een zeefplaat druppelsgewijs in de vloeibare ammoniak. Het afkoelen in een vloeibaar koelmedium biedt op zich voordelen boven het afkoelen in de gasfase met een verdampend medium, omdat er geen melaminestof ontstaat, dat van de gassen afgescheiden moet worden. Bovendien is voor het afkoelen van een  
10 melaminesmelt in een vloeibaar koelmedium een beduidend kleinere ruimte nodig dan voor het afkoelen door verdamping van een koelmedium.

Deze bekende werkwijze heeft als nadeel dat de fysische eigenschappen van de verkregen gekristalliseerde melamine lastig zijn te beïnvloeden. Afhankelijk van de toepassing van de melamine kunnen nl. andere fysische  
15 eigenschappen, zoals deeltjesporositeit, deeltjesgrootteverdeling en oplosnelheid gewenst zijn.

De uitvinding stelt zich ten doel een werkwijze voor de bereiding van melaminedeeltjes door het afkoelen van een melaminesmelt te verschaffen die het mogelijk maakt om beter dan met de bekende werkwijze de fysische eigenschappen  
20 zoals deeltjesporositeit, deeltjesgrootte en deeltjesgrootteverdeling en oplosnelheid van de verkregen melamine te sturen.

Dit doel wordt volgens de uitvinding bereikt doordat de werkwijze het vormen omvat van een suspensie van melaminedeeltjes in het koelmedium door het versproeien van de melaminesmelt met ten hoogste 10 gew% CO<sub>2</sub> ten opzichte van de  
25 versproeide hoeveelheid melaminesmelt in een ruimte waarin een laag van een vloeibaar koelmedium aanwezig is dat een temperatuur heeft die is gelegen beneden de kristallisatietemperatuur van de melamine en onder koelcondities waarbij ten minste 50 gew.% van de versproeide melaminesmelt overgaat in gesuspendeerde melaminedeeltjes.

30 Bij voorkeur is het CO<sub>2</sub> gehalte kleiner dan 10 gew.% , met meer voorkeur kleiner dan 5 gew.% en met de meeste voorkeur ten hoogste 2 gew.%. Een laag CO<sub>2</sub>-gehalte heeft de voorkeur omdat de aanwezigheid van CO<sub>2</sub> enerzijds de chemische zuiverheid van de melaminedeeltjes zelf beïnvloedt, maar ook andere kristallen kan doen ontstaan, bijvoorbeeld van ammoniumcarbamaat, die de  
35 afscheiding van de melamine later in het proces kunnen bemoeilijken. Ook het

koelmedium dient bij voorkeur minder dan 10 gew.% CO<sub>2</sub> te bevatten en met meer voorkeur minder dan 5 gew.% en met de meeste voorkeur ten hoogste 2 gew.%. Dezelfde voorkeuren gelden voor het totaal van de CO<sub>2</sub> afkomstig uit de smelt en het koelmedium. Voor een zeer hoge zuiverheid is het gunstig wanneer het CO<sub>2</sub>-gehalte in  
5 zowel de smelt als in het koelmedium laag is en het totaal binnen de gegeven grenzen blijft.

Met de werkwijze volgens de uitvinding is het mogelijk gebleken door een geschikte keuze van de versproeilingsapparatuur en de versproeilingscondities zoals drukval, uitstroomsnelheid, uitstroomopening, de fysische eigenschappen te  
10 sturen met behoud van de gewenste chemische zuiverheid. Gebleken is dat de vorm waarin en de omstandigheden waaronder de melaminesmelt in contact wordt gebracht met het vloeibare koelmedium de fysische eigenschappen van de afgekoelde melaminedeeltjes bepaalt en niet de aanwezigheid van de microkristallen zoals in WO 01/72722 A1 als bepalende factor wordt genoemd. Bovendien blijkt met de werkwijze  
15 volgens de uitvinding in een brede range van fysische eigenschappen melamine te worden verkregen met een voor de meeste toepassingen vereiste zuiverheid. Een verder voordeel van de werkwijze volgens de uitvinding is dat hiermee in één stap melamine wordt verkregen met de gewenste fysische en chemische eigenschappen zonder dat een additionele omkristallisatiestap nodig is.

20 De melaminesmelt waarop de werkwijze volgens de uitvinding toepasbaar is, is in wezen iedere melaminesmelt, zowel een smelt rechtstreeks afkomstig uit een proces waarin melamine in gesmolten toestand wordt gevormd als een smelt die is gevormd door het opsmelten van melamine vanuit de vaste toestand. In het eerste geval kan de werkwijze direct worden toegepast op het reactiemengsel  
25 afkomstig uit het proces mits daaruit zoveel CO<sub>2</sub> is verwijderd dat de resterende hoeveelheid CO<sub>2</sub> die naast de melaminesmelt of daarin opgelost ten hoogste 10 gew.% en bij voorkeur ten hoogste 5 en met meer voorkeur ten hoogste 2 gew.% bedraagt ten opzichte van de versproeide hoeveelheid gesmolten melamine. Desgewenst kan de melaminesmelt voor de versproeiing zijn geschieden van een  
30 grotere hoeveelheid CO<sub>2</sub> en zelfs van alle gasvormige bijproducten uit het reactiemengsel. Ook kan de werkwijze volgens de uitvinding worden toegepast op een aldus afgescheiden smelt die daarna nog een of meer verdere behandelingen heeft ondergaan, zoals bijvoorbeeld een agingstap en/of een stripstap en/of een  
35 voorkoelingsstap van de smelt, waarbij deze wel vloeibaar blijft, om de hoeveelheid bijproducten verder te verminderen. Steeds moet evenwel bij het versproeien zijn

voldaan aan de eis dat de hoeveelheid  $\text{CO}_2$  ten opzichte van de versproeide hoeveelheid gesmolten melamine binnen de hiervoor gestelde grenzen blijft. De eventueel aan de ruimte waarin de afkoeling plaatsvindt toegevoerde gasvormige bestanddelen worden daaruit afgevoerd, bijvoorbeeld tezamen met verdampt  
5 koelmiddel of andere overtollige gasvormige bestanddelen.

Een verder voordeel van de werkwijze volgens de uitvinding is dat de afkoeling ook kan plaatsvinden bij verhoogde druk zodat ook een melaminesmelt afkomstig uit hoge-drukprocessen zonder verdere drukaanpassing kan worden afgekoeld.

10 Processen waarin een melaminesmelt wordt gevormd zijn op zich bekend. Deze omvatten als regel het omzetten van ureum in melamine bij drukken gelegen tussen 4 en 25 MPa en bij temperaturen gelegen tussen 330 en 430 °C. Het verkregen reactieproduct bevat vloeibare melamine,  $\text{CO}_2$  en  $\text{NH}_3$  en wordt als regel  
15 overgebracht naar een scheider die bij voorkeur op nagenoeg dezelfde druk wordt gehouden als de reactor. In deze scheider wordt het reactorproduct gescheiden in een gasvormige stroom en een vloeistofstroom. De gasvormige stroom bevat  $\text{CO}_2$  en  $\text{NH}_3$  afgassen en tevens melaminedamp. De vloeistofstroom bestaat in hoofdzaak uit vloeibare melamine. De vloeibare melamine wordt dan onderworpen aan een koelstap. De werkwijze volgens de uitvinding verschaft nu een nieuwe en voordelige werkwijze  
20 voor het uitvoeren van deze koelstap.

In de werkwijze volgens de uitvinding wordt de melaminesmelt, bij voorkeur afgescheiden van ten minste een deel van de in het oorspronkelijke reactorproduct aanwezige gasvormige bestanddelen, in het bijzonder van de  $\text{CO}_2$ , zodat de hoeveelheid daarvan binnen de hiervoor gedefinieerde grenzen blijft,  
25 versproeid in een vloeibaar koelmedium, waarbij het vast worden in hoofdzaak in het vloeibare koelmedium plaatsvindt. De temperatuur waarbij de melaminesmelt wordt versproeid bij de heersende druk in de ruimte van waaruit de smelt wordt versproeid ligt bij voorkeur tussen 1 en 50°C boven de kristallisatietemperatuur van de melamine bij de heersende druk en met meer voorkeur tussen 1 en 30°C daarboven en met de  
30 meeste voorkeur tussen 2 en 20°C daarboven. Om de gewenste temperatuur te bereiken kan de smelt zonodig vóór het versproeien worden afgekoeld of opgewarmd vanaf de temperatuur waarmee de smelt beschikbaar komt tot de gewenste temperatuur. Om de vorming van ongewenste bijproducten van de melamine tegen te gaan wordt de melaminesmelt onder druk gehouden, bij voorkeur onder  
35 ammoniakdruk. Deze druk is gelegen tussen 4 en 25 MPa en bij voorkeur tussen 8 en

18 MPa.

De smelt kan op zich worden versproeid maar ook is het mogelijk de smelt te versproeien als een twee-fasenmengsel samen met een gas. Als gas kan daarbij een inert gas worden toegepast maar, om het aantal verschillende en later weer van elkaar te scheiden componenten in het proces te beperken, wordt bij voorkeur als gas ammoniak toegepast of de als koelmedium toegepaste stof in gasvorm. Het toepassen van een gas is gebleken een extra parameter te vormen bij het sturen van de fysische eigenschappen zoals deeltjesporositeit en deeltjesgrootte. De volumefractie aan gas kan over een groot gebied variëren, bijvoorbeeld van 0 tot 95, bij voorkeur tot 80 volume% van het mengsel van melaminesmelt en gas. Om technisch-economische redenen zal veelal gekozen worden om de hoeveelheid gas niet groter te nemen dan nodig is om de gewenste deeltjesgrootte bij versproeiing te verkrijgen. Het gas wordt aan de smelt toegevoerd zodanig dat er een twee-fasenmengsel ontstaat. Dit kan met bij voorbeeld door het gas onder de gewenste druk aan de smelt toe te voeren in een toevoerleiding naar de sproeivoorzieningen, waarmee de smelt wordt versproeid.

Voor het versproeien van de smelt kan op zich voor het versproeien van vloeibare stoffen bekende en geschikte apparatuur worden toegepast. Het versproeien kan plaatsvinden met behulp van een of meer sproeikoppen, elk voorzien van een of meer sproeiopeningen. Door het geschikt kiezen van bijvoorbeeld de drukval tussen de ruimte van waaruit de smelt wordt versproeid en de ruimte waarin de smelt wordt versproeid, de eventuele hoeveelheid gas, die mee wordt versproeid, de grootte en de vorm van de openingen waardoor wordt versproeid en de positie van de openingen ten opzichte van de vloeistofspiegel van het koelmedium kunnen de fysische eigenschappen van de resulterende melaminedeeltjes worden gestuurd. De snelheid van de versproeide melaminesmelt bedraagt bij uittreding uit de sproeiopening ten minste 2 m/s, bij voorkeur ten minste 5 m/s en met meer voorkeur ten minste 10 m/s. Deze snelheden zijn beduidend hoger dan de uitstroomsnelheid onder invloed van de zwaartekracht zoals die in WO 01/72722 A1 wordt bereikt. De bovengrens van de uitstroomsnelheid in een gegeven installatie wordt bepaald door de toelaatbare drukval bij het versproeien en van de mechanische constructie van het sproeisysteem. De drukval bij het versproeien bedraagt meestal meer dan 5 kPa en bij voorkeur meer dan 25 kPa, en met meer voorkeur tussen 0,1 MPa en 20 MPa. Bij hogere drukvallen is de kans op verstopping van de sproeier kleiner. Daar staat tegenover, dat bij hogere drukvallen fijnere deeltjes worden gevormd bij dezelfde

sproeieropening, zodat de afscheiding van de slurry moeilijker wordt. Gebleken is dat de gemiddelde deeltjesgrootte over een ruim gebied kan worden ingesteld door het geschikt kiezen van de drukval, de hoeveelheid gas die wordt mee versproeid en de constructie van het sproeisysteem.

5 De sproeiopeningen kunnen boven het vloeistofoppervlak van het koelmedium zijn gelegen. De versproeide smelt beweegt zich dan omlaag en komt dan met het vloeibare koelmedium in contact. De sproeiopeningen kunnen ook onder dat oppervlak zijn gelegen, zodat de versproeide smelt direct in contact komt met het koelmedium. Een voordeel van deze laatste uitvoeringsvorm is, dat de afkoeling sneller plaatsvindt. Hierbij is het aan te bevelen maatregelen te treffen die voorkomen dat de melaminesmelt reeds in de kop vast wordt en de sproeiopeningen zou verstoppem. Dit kan bijvoorbeeld worden voorkomen door de sproeikop thermisch te isoleren of deze te verwarmen. Bij het versproeien van de melaminesmelt boven het vloeistofoppervlak kan de melamine al in zekere mate worden afgekoeld door ook koelmedium te versproeien boven het koeloppervlak. De afkoeling van de melaminesmelt voordat deze in contact komt met de laag koelmiddel dient evenwel zodanig beperkt te zijn dat de melamine nog voor meer dan 25%, bij voorkeur meer dan 50% en met de meeste voorkeur voor meer dan 75% nog vloeibaar is wanneer deze in contact komt met de laag koelmiddel en daarin verder vast wordt.

20 Het sproeiproces wordt verder bij voorkeur met behulp van een geschikte keuze van de hiervoor genoemde voor het versproeien bepalende grootheden zo ingesteld dat deeltjes met een  $D_{90}$  kleiner dan 2 mm, met meer voorkeur kleiner dan 1 mm en met de meeste voorkeur kleiner dan 0,5 mm worden verkregen. Dit kan gerealiseerd worden door een geschikte keuze van de combinatie van uitstroomsnelheid en grootte en/of vorm van uitstroomopeningen. De genormeerde uitstroomopening van de sproeier ligt bij voorkeur tussen 6 en 100 mm<sup>2</sup>, met meer voorkeur tussen 8 en 80 mm<sup>2</sup> bij een sproeiercapaciteit van 1 kg/s melaminesmeltstroom. Onder de genormeerde uitstroomopening van de sproeier wordt verstaan: A/M, waarbij

30 A = de kleinste doorstroomopening in de sproeier (in mm<sup>2</sup>) voor de melaminesmelt;  
M = de melaminesmeltstroom (in kg/s). Indien de melaminesmeltstroom gecombineerd is met een gasstroom wordt met M alleen de vloeistofstroom bedoeld. Indien de  $D_{90}$  boven de 30 µm blijft, is de afscheiding van de melaminedeeltjes uit het koelmedium met voldoende hoge efficiency mogelijk gebleken. Een zeer geschikt gebied voor de  $D_{90}$  is dat van 50 – 500 µm.



Het koelmedium is aanwezig in een vat, waarin een verhoogde druk kan worden gehandhaafd. Bij voorkeur is de druk in het vat gelegen tussen 0,1 MPa en 20 MPa zodat melaminesmelt afkomstig uit de bekende een melaminesmelt opleverende processen daarin kunnen worden versproeid bij de druk waarmee ze uit die processen beschikbaar komen. Met meer voorkeur is de druk gelegen tussen 1 en 18 MPa. Het voordeel van deze werkwijze is, dat gekozen kan worden voor optimalisatie van de fysische of chemische eigenschappen. Indien hoge eisen worden gesteld aan de fysische eigenschappen kan gekozen worden voor een hogere drukval bij het versproeien, waarbij mogelijk ingeleverd wordt op de chemische zuiverheid afhankelijk van de sproelereigenschappen. Met een hogere drukval kan de porositeit ook over een groter werkgebied beïnvloed worden.

Als koelmedium is in principe elke stof geschikt die vloeibaar is in ten minste een deel van het temperatuurgebied gelegen tussen 20°C en 200°C bij de heersende druk in het koelvat. Als koelmedium kunnen water en ammoniak worden gebruik en bij voorkeur wordt een mengsel van ammoniak en water toegepast. In dat geval dient het aandeel ammoniak in het water/ammoniakmengsel dat als vloeibaar koelmedium wordt toegepast ten minste 10 gew.% te zijn, met meer voorkeur ten minste 20 gew.%, met nog meer voorkeur ten minste 50 gew.% en zelfs 75 gew.% en met de meeste voorkeur ten minste 90 gew.%. Bij lagere watergehaltes kan een groter deel van de melaminesmelt direct als vaste stof verkregen worden zonder verdere afkoeling, omdat de oplosbaarheid van de melamine lager is. Bovendien is ammoniak een stof die algemeen voorkomt in vrijwel alle stappen van de melaminebereiding en opwerking zodat door het gebruik van ammoniak als koelmedium geen nieuwe procesvreemde stof wordt geïntroduceerd die dan later weer afzonderlijk moet worden afgescheiden. Verder kan de druk in het koelvat veel lager worden gekozen dan vóór de sproeler, omdat ammoniak over een groot gebied vloeibaar te houden is, zodat de fysische eigenschappen van de gevormde melaminedeeltjes over een breed gebied beïnvloedbaar zijn.

De temperatuur van het koelmedium is lager dan de kristallisatietemperatuur van de melamine in de smelt en bij voorkeur ten minste 100 °C lager om een snelle afkoeling te realiseren, voordat het effect van de turbulentie in het koelmedium, die daarin ontstaat door het versproeien van de smelt, uitgestorven is. Bij voorkeur wordt het product afgekoeld tot een temperatuur beneden 200°C en met meer voorkeur tot beneden 150°C.

Door de toevoer van de melaminesmelt zal het koelmedium warmer

worden zodat daaruit warmte moet worden afgevoerd om de gewenste temperatuur van het koelmedium te handhaven. Deze warmte kan bijvoorbeeld worden afgevoerd door de temperatuur van het koelmedium nabij de kooktemperatuur daarvan te kiezen zodat een aanzienlijke mate van verdamping van het koelmedium optreedt, waardoor daaraan warmte wordt onttrokken. Het verdampte medium wordt dan uit het koelvat afgevoerd en kan na condensatie weer worden teruggevoerd naar het vat als koelmedium, desgewenst aangevuld met vers koelmedium. Een andere manier om warmte uit het koelmedium af te voeren is bijvoorbeeld het afvoeren van een deel van het vloeibare koelmedium naar buiten het vat, het aldaar afkoelen van het gekoelde medium weer terugvoeren naar het vat, opnieuw desgewenst aangevuld of geheel of gedeeltelijk vervangen door vers koelmedium. Deze methode van koelen kan worden gekozen wanneer de temperatuur van het koelmedium beduidend lager is dan de kooktemperatuur van het koelmedium, omdat onder die omstandigheid de mogelijke afkoeling door verdamping onvoldoende is.

Door het contact met het koelmedium gaat de versproeiide melaminesmelt over in de vaste melaminedeeltjes, waardoor een suspensie van vaste melamine in het koelmedium ontstaat. De hoeveelheid per tijdseenheid toegevoerde melaminesmelt wordt in combinatie met het warmteafvoerend vermogen van het systeem waarmee het koelmedium wordt gekoeld zo gekozen dat de gewenste snelle afkoeling gewaarborgd blijft. Daarnaast dient de hoeveelheid aan het koelmedium toegevoerde melamine zo groot te worden gekozen dat de concentratie van de melamine ruim boven het verzadigingspunt in het gebruikte koelmedium blijft, zodat de gewenste suspensie van melaminedeeltjes wordt verkregen en niet enkel een oplossing van melamine in het koelmedium. De koelcondities worden zodanig ingesteld dat de gewichtsfractie van de melaminesmelt die in deze koelstap direct als vaste stof in de vorm van gesuspenderde melaminedeeltjes wordt verkregen, ten minste 50 gew% bedraagt, met meer voorkeur groter is dan 75 gew% en met de meeste voorkeur groter is dan 90 gew% ten opzichte van de aan het koelmiddel door versproeiing toegevoerde hoeveelheid melaminesmelt. Aldus wordt een melamine verkregen dat voor ten minste de helft bestaat uit deeltjes met de gewenste eigenschappen, zodat deze voldoende tot uiting komen bij de verdere verwerking van de uiteindelijk verkregen melamine, ook als de melaminedeeltjes worden vermengd met melaminedeeltjes die bijvoorbeeld in een recirculatiestap zijn gewonnen uit de in het koelmedium opgeloste melamine.

In een continuproces, waarin continu melaminesmelt wordt

versproeid en waarin continu koelmedium wordt afgevoerd, behandeld en (eventueel) daarna weer teruggevoerd, wordt de hoeveelheid melaminesmelt die in het koelmedium direct omgezet wordt in gesuspendeerde vaste stof in hoofdzaak bepaald door de netto restoplosbaarheid van de melamine in het netto toegevoerde vloeibare koelmedium bij de heersende temperatuur, de hoeveelheid toegevoerde melaminesmelt en de netto hoeveelheid toegevoerd koelmedium. Het toegevoerde koelmedium kan bestaan uit de som van afzonderlijke stromen met verschillende samenstellingen. Onder netto hoeveelheid toegevoerd koelmedium wordt verstaan de som van de afzonderlijke toegevoerde vloeistofstromen koelmedium minus de (eventueel) verdampte hoeveelheid koelmedium in het koelvat. Onder netto restoplosbaarheid van de melamine wordt verstaan de hoeveelheid melamine die nog kan oplossen in het toegevoerde koelmedium bij de heersende temperatuur in het koelvat. Indien het koelmedium reeds (grecirculeerde) vaste of opgeloste melamine kan bevatten, is de netto restoplosbaarheid lager dan de thermodynamische oplosbaarheid van melamine in het koelmedium bij de heersende temperatuur in het koelvat. Indien een (grecirculeerde) verzadigde melamineoplossing als koelmedium gebruikt wordt, kan de netto restoplosbaarheid toch groter dan nul zijn, indien de temperatuur in het koelvat hoger is dan de temperatuur van het toegevoerde koelmedium. De oplosbaarheid van melamine in het vloeibare koelmedium is meestal hoger bij hogere temperatuur, indien de temperatuur van het koelmedium lager is dan  $0,9 \cdot T_{crit}$ , waarbij  $T_{crit}$  de kritische temperatuur van het koelmedium is uitgedrukt in Kelvin.

In een continu proces is de fractie melaminesmelt die direct als vaste stof in de vorm van gesuspendeerde melaminedeeltjes wordt verkregen gedefinieerd met de volgende formule:  $100\% \cdot (M - c \cdot K)/M$ , waarbij

$M$  = de toegevoerde melaminesmeltstroom (eenheid: kg/s)  
 $K$  = netto toegevoerde koelmediumstroom (eenheid: kg/s)  
 $c$  = netto restoplosbaarheid van de melamine in het koelmedium bij de heersende temperatuur in het koelvat (eenheid: kg melamine per kg netto toegevoerd koelmedium).

Deze uitvinding is met name geschikt voor het toepassen in een continu proces, omdat dan een constante waarde voor  $c$  gemakkelijk ingesteld kan worden. Hierdoor kunnen de producteigenschappen gemakkelijker gestuurd worden.

De gevormde suspensie wordt in een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding onttrokken aan de ruimte waarin de kristallisatie door

afkoeling heeft plaatsgevonden en in een volgende processtap geheel of gedeeltelijk gescheiden in vaste melamine en het koelmedium. Het teruggewonnen koelmedium wordt, nadat het weer op de voor de koeling gewenste temperatuur is gebracht en het CO<sub>2</sub>-gehalte zonodig weer op de gewenste waarde is gebracht, bij voorkeur weer  
5 teruggevoerd naar het koelvat. Het koelmedium mag daarbij naast opgeloste melamine ook nog vaste melamine bevatten. Voor het winnen van de vaste melaminedeeltjes uit de suspensie kunnen op zich bekende technieken worden toegepast. Voorbeelden hiervan zijn bezinken onder invloed van de zwaartekracht, scheiden in een hydrocycloon, centrifugeren en filteren, steeds desgewenst gevolgd door een  
10 droogstap en desgewenst voorafgegaan door een indikstap.

In een andere uitvoeringsvorm kan de suspensie eerst in temperatuur verhoogd of verlaagd worden voordat de melaminedeeltjes afgescheiden worden. Met deze extra stap kan de deeltjesgrootte verder beïnvloed worden.

De werkwijze volgens de uitvinding is zeer geschikt om te worden  
15 opgenomen in een continu proces voor het vervaardigen en in zuivere vorm verkrijgen van melamine. De werkwijze kan daarbij worden uitgevoerd in een afzonderlijk vat, waarin het koelmedium aanwezig is en waarin aan de bovenzijde de melaminesmelt wordt versproeid en waar aan de onderzijde de suspensie van melaminedeeltjes in het koelmedium wordt afgevoerd. De werkwijze kan echter ook worden uitgevoerd in een  
20 compartiment van een grotere reactor waarin meerdere achtereenvolgende stappen van het proces worden uitgevoerd. De werkwijze volgens de uitvinding kan worden opgenomen in de bekende processen voor het vervaardigen van melamine in een hoge-drukproces. Dergelijke processen zijn bijvoorbeeld beschreven in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 16, fifth ed., p. 177-179, Nitrogen no. 228,  
25 July-August 1997, p. 43-51, Nitrogen & Methanol, no. 233, May-June 1998, p. 35-40 en WO 02/100839. In al de hierin beschreven processen wordt een melaminesmelt gevormd, die, zonodig na een voorbehandeling ter verwijdering van CO<sub>2</sub> of een overmaat ammoniak of een andere daarin als gunstig of gewenste beschreven voorbehandeling van de smelt, met de werkwijze volgens de uitvinding kan worden  
30 omgezet in melaminedeeltjes met gunstige eigenschappen.

## CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het kristalliseren van een melaminesmelt tot melaminedeeltjes met een  $D_{90}$  van ten hoogste 2 mm door het koelen van een melaminesmelt tot beneden de kristallisatietemperatuur van de melamine, omvattende het vormen van een suspensie van melaminedeeltjes in het koelmedium door het versproeien van de melaminesmelt met ten hoogste 10 gew%  $\text{CO}_2$  ten opzichte van de versproeide hoeveelheid melaminesmelt in een ruimte waarin een laag van een vloeibaar koelmedium aanwezig is dat een temperatuur heeft die is gelegen beneden de kristallisatietemperatuur van de melamine en onder koelcondities waarbij ten minste 50 gew.% van de versproeide melaminesmelt direct overgaat in gesuspendeerde melaminedeeltjes.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij het koelmedium voor ten minste 90 gew.% uit vloeibare ammoniak bestaat.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, waarbij de temperatuur van het koelmedium wordt geregeld door verdamping van het koelmiddel.
4. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3, waarbij de temperatuur van het koelmedium wordt geregeld door het in contact te brengen met een omgeving met een lagere temperatuur dan de temperatuur van het koelmedium.
5. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, waarbij de melaminesmelt tezamen met een gas als een twee-fasenstroom wordt versproeid.
6. Werkwijze volgens een der conclusies 1-5, met het kenmerk dat de melaminesmelt direct in het koelmedium wordt versproeid.
7. Werkwijze waarbij uit een suspensie van gekristalliseerd melamine in het koelmedium, verkregen volgens een der voorgaande conclusies de melamine wordt afgescheiden.
8. Werkwijze voor het vervaardigen van melamine uit ureum in een, bij voorkeur continu, hoge-drukproces, omvattende het reageren van ureum tot melamine in een reactor bij een druk tussen 4 en 25 MPa en een temperatuur tussen 330 en 430 °C, het scheiden van het gevormde reactorproduct in een stroom die in hoofdzaak bestaat uit vloeibare melamine en een stroom die in hoofdzaak bestaat uit  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  en melaminedamp, het kristalliseren door afkoelen van de vloeibare melamine met behulp van een koelmedium tot onder de kristallisatietemperatuur waarbij vast melamine ontstaat en het afscheiden van het vaste melamine, met het kenmerk, dat het kristalliseren

plaatsvindt met de werkwijze volgens een der conclusies 1-7.

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**